

**Bibliographic Information**

**Continuous preparation of polycarbonates by interfacial polymerization.** Wulff, Claus; Hucks, Uwe; Heuser, Juergen; Kirsch, Juergen; Weymans, Guenther; Kadelka, Juergen. (Bayer A.-G., Germany). Ger. Offen. (1993), 4 pp. CODEN: GWXXBX DE 4227372 A1 19930422 Patent written in German. Application: DE 92-4227372 19920819. Priority: DE 91-4133825 19911012. CAN 119:226689 AN 1993:626689 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 4227372	A1	19930422	DE 1992-4227372	19920819
NL 9201648	A	19930503	NL 1992-1648	19920923
JP 05222183	A2	19930831	JP 1992-291977	19921007
CN 1071670	A	19930505	CN 1992-111686	19921012

Priority Application

DE 1991-4133825	19911012
DE 1992-4227372	19920819

**Abstract**

In the title process, the aq. phase (after addn. of alkali) and the org. phase are passed through a heat exchanger with a recirculating loop, forming a water-in-oil emulsion which is held at  $<60^{\circ}$  for  $\geq 2$  min, fed to a reactor with residence time  $>2$  min (preferably 2-15 min), mixed with chain terminators and, optionally, more NaOH, and then fed to a pipe reactor (residence time 2-30 min) in which the emulsion is inverted to an oil-in-water emulsion.



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑩ DE 42 27 372 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 27 372.2  
㉑ Anmeldetag: 19. 8. 92  
㉒ Offenlegungstag: 22. 4. 93

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 G 64/24**  
C 08 G 64/14  
// B29C 47/00,45/00,  
B29D 17/00,B29K  
69:00,B29L 31:10,  
7:00,31:30,11:00,  
G11B 7/24

DE 42 27 372 A 1

㉔ Innere Priorität: ㉕ ㉖ ㉗  
12.10.91 DE 41 33 825.1

㉘ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉙ Erfinder:  
Wulff, Claus, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;  
Hucks, Uwe, Dipl.-Ing., 4234 Alpen, DE; Heuser,  
Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE; Kirsch,  
Jürgen, Dipl.-Chem. Dr.; Weymans, Günther,  
Dipl.-Phys. Dr., 5090 Leverkusen, DE; Kadelka,  
Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten

㉛ Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polycarbonaten nach der Methode des Zweiphasengrenzflächenverfahrens unter Verwendung eines speziellen Apparatesystems, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zwischen der ersten Nachdosierung von Alkalilauge und der Dosierung von Kettenabbrecher eine Verweilzeit von mindestens 2 Minuten eingehalten wird.

DE 42 27 372 A 1

Bei der Herstellung von Polycarbonaten hat sich das Zweiphasengrenzflächenverfahren technisch seit vielen Jahren bewährt. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von thermoplastischen Polycarbonaten in einer Reihe von Einsatzgebieten. Angesichts geänderter und hoher Anforderungen an die Verarbeitung von Polycarbonat-Granulat (extrem geringe Zykluszeit, hohe Zykluszahl für kompliziert konstruierte Spritzgießwerkzeuge) werden hohe Qualitätsansprüche an die Reinheit und Gleichmäßigkeit des Polycarbonats gestellt.

Ein wichtiges Qualitätsmerkmal ist die Gewährleistung eines möglichst geringen Monocarbonat-Gehaltes. Ein Mol Monocarbonat bildet sich aus zwei Mol Kettenabbrecher und 1 Mol Phosgen. Hoher Anteil von Monocarbonat zwingt zu erhöhtem Phosgeneinsatz. Außerdem haben Monocarbonate als niedrigmolekulare Beimengungen in hochmolekularen Polycarbonaten einen ungünstigen Einfluß auf die Weiterverarbeitung (Belagbildung, Reduzierung von Zykluszahl und Werkzeugverschleiß).

Eine Reihe von Patentanmeldungen, Patentschriften und Publikationen lehren Maßnahmen zur Vermeidung von hohen Monocarbonat-Gehalten oder zeigen Möglichkeiten auf, den Einsatz von Phosgen zu reduzieren. Hierbei sei stellvertretend für eine Reihe von Anmeldungen (z. B. DOS-23 05 144, EP-02 82 546, EP-02 63 432, DOS-27 25 967, EP-03 06 838-A2, EP-03 39 503-A2, EP-03 04 691-A2, WO 88/01 996, US-44 47 655, AT-3 41 225, EP-02 62 695-A1, EP-A-00 36 080, EP-A-00 10 602, EP-A-00 78 943, DOS-19 43 803, EP-A-02 51 586) insbesondere die EP-03 69 422-A2 erwähnt: Nach dieser Publikation werden durch die zeitlich optimierte Abstufung der Dosierung von Kettenabbrechern die Menge an Monocarbonaten bei der Polycarbonat-Herstellung niedrig gehalten. Hier wird insbesondere auf die Wichtigkeit der Reaktionswärme als Maß für die Nachdosierung des Kettenabbrechers hingewiesen. In der Anmeldung wird während der Phosgenierung und Oligomerenbildung die Reaktionswärme nicht abgeführt, so daß ein optimaler Zeitpunkt für die Dosierung des Kettenabbrechers aus der Wärmetönung abgelesen werden kann. Darüber hinaus werden Kettenabbrecher erst dosiert, nachdem sich die Oligomeren im wesentlichen vollständig gebildet haben. Wie zu erwarten wird auf diese Weise die Bildung von Monocarbonaten weitgehend vermieden.

Zur Reduzierung von Zykluszeiten und hohen Raumzeit-Ausbeuten bei der Weiterverarbeitung von Polycarbonat-Granulat auf Spritzgießmaschinen kommt aber ein anderes Qualitätsmerkmal ganz wesentlich zum Tragen: die hohe Gleichmäßigkeit des Polycarbonat-Granulats, charakterisiert durch eine hohe Konstanz der relativen Viskosität über die gesamte Produktionszeit hin (die relative Viskosität wird in einer Lösung aus 0,5 g Polycarbonat/100 ml Methylenchlorid bei  $T=25^{\circ}\text{C}$  bestimmt). Von hoher Gleichmäßigkeit des Polycarbonats in einem kontinuierlichen Herstellverfahren kann man sprechen, wenn die Abweichungen in einer Produktionspartie in der relativen Lösungsviskosität nicht mehr als 0,003 (Standardabweichung) betragen, d. h. zum Beispiel für ein Polycarbonat mit einer relativen Viskosität von 1,28 (entspricht bei Makrolon einem Gewichtsmittel  $M_w$  von etwa 27 000 g/mol) liegen die relativen Viskositätswerte des einzelnen Granulatkorns über eine größere Produktionszeit, z. B. 100 Tonnen, in einem "Viskositätsband" zwischen 1,277 und

1,283.

Spritzgießmaschinen, z. B. für die Herstellung von Compact-Discs, werden in den Spritzgießparametern (Massetemperatur, Spritzdruck, Verweilzeit, u. a.) für ein vorliegendes Polycarbonat in der Regel einmal eingestellt. Eine während der Massenerstellung der Spritzgußteile denkbare Feinjustierung der Verarbeitungsmaschinen ist unerwünscht, weil sie hohen Personalaufwand fordert und die Zykluszeiten, d. h. die Zeiten für die Herstellung der Formteile, verlängert. Hier ist es sehr wichtig, möglichst Polycarbonat-Granulate hoher Gleichmäßigkeit zu haben, die eine solche Nachjustierung der Verarbeitungsmaschinen nicht erforderlich machen.

Eine Lehre zum Handeln zur Herstellung von Polycarbonat hoher Gleichmäßigkeit im kontinuierlichen Zweiphasengrenzflächenverfahren, d. h. schon direkt in der Polymer-Reaktion selbst, ist der Literatur nicht zu entnehmen.

Es wurde überraschend gefunden, daß man Polycarbonat hoher Gleichmäßigkeit im kontinuierlichen Zweiphasengrenzflächenverfahren erhält, wenn man als Reaktorenanordnung das Apparatesystem Wärmetauscher mit Umpumpschleife, Reaktionskessel sowie Verweilzeitrohr verwendet, in dem Apparatesystem spezielle Emulsionsverhältnisse einstellt und in einer ganz speziellen Weise Natronlauge, Kettenabbrecher und Katalysator dosiert.

Hierbei wurde für die Reaktorenanordnung bestehend aus Wärmetauscher mit Umpumpschleife, Reaktionskessel sowie Verweilzeitrohr gefunden, daß Polycarbonate mit guter Qualität hergestellt werden können, wenn nach der Dosierung von Alkalilauge im Apparatesystem Wärmetauscher mit Umpumpschleife mit mittleren Verweilzeiten von 2 Minuten bis 15 Minuten die Emulsion über einen Reaktionskessel mit einer weiteren Verweilzeit von mindestens 2 Minuten, vorzugsweise 2 Minuten bis 15 Minuten abströmt, ehe Kettenabbrecher und gegebenenfalls weitere Alkalilauge dosiert wird, und nach weiteren 2 bis 15 Minuten Katalysator und gegebenenfalls weitere Alkalilauge zugegeben wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polycarbonaten nach der Methode des Zweiphasengrenzflächen-Verfahrens aus Diphenolen, Phosgen, Kettenabbrechern, Katalysator und gegebenenfalls Verzweigern in einem Gemisch aus wäßrig-alkalischer Phase und organischer Lösemittelphase mit den Verfahrensabschnitten:

1. Kontinuierliches Zusammenführen der organischen Phase und der wäßrigen Phase in einem Apparatesystem Wärmetauscher mit Umpumpschleife, gegebenenfalls unter Verwendung eines Mischorgans, wobei die organische Phase ein für das Polycarbonat geeignetes Lösungsmittel ist und bereits das Phosgen enthält und die wäßrige Phase aus Wasser und einem Gemisch von Alkalilauge und phenolischen Komponenten besteht, wobei

2. sich in dem Apparatesystem Wärmetauscher mit Umpumpschleife eine Wasser-in-Öl-Emulsion bildet, in der Umpumpschleife durch den Wärmetauscher eine Temperatur von weniger als  $60^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $55^{\circ}\text{C}$ — $25^{\circ}\text{C}$  eingestellt ist, das Apparatesystem Wärmetauscher mit Umpumpschleife eine mittlere Verweilzeit von mindestens 2 Minuten, bevorzugt zwischen 2 und 15 Minuten, an-

bietet, und die Emulsion kontinuierlich über einen Reaktionskessel abgenommen wird,

3. diese Emulsion dann durch Rohrreaktoren geführt wird, die mit Misch- und Verweilzonen ausgestattet sind und insgesamt eine Verweilzeit zwischen 2 Minuten und 30 Minuten anbieten, wobei die Emulsion in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umschlägt, dadurch gekennzeichnet, daß

1. vor dem Wärmetauscher Alkali nachdosiert wird,
2. im Reaktionskessel eine Verweilzeit von mindestens 2 Minuten, vorzugsweise von 2 Minuten bis 15 Minuten eingehalten wird,
3. erst danach Kettenabbrecher und gegebenenfalls weitere Alkalilauge zugegeben wird und
4. nach weiteren 2 Minuten bis 15 Minuten Katalysator und gegebenenfalls weitere Alkalilauge zugegeben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet insbesondere eine günstige Konstanz der relativen Lösungsviskosität.

Außerdem liefert das erfindungsgemäße Verfahren eine gute Phasentrennung.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist das Apparatesystem Wärmetauscher mit Umpumpschleife, Reaktionskessel und mit einem daran anschließenden Rohrreaktor aus zwei Teilabschnitten, wobei vor dem ersten Teilabschnitt der Kettenabbrecher und Natronlauge zudosiert werden und vor dem zweiten Teilabschnitt der Katalysator zugegeben wird. Hierbei betragen die Verweilzeiten im Apparatesystem Wärmetauscher mit Umpumpschleife 2 Minuten bis 15 Minuten im Reaktionskessel 2 bis 15 Minuten, im ersten Teilabschnitt des Rohrreaktors 1 bis 15 Minuten und im zweiten Teilabschnitt des Rohrreaktors 1 bis 15 Minuten.

Die Verweilzeit, die einzuhalten ist, von der Natronlagedosierung vor dem Wärmetauscher bis zur Kettenabbrecherdosierung im ersten Teilabschnitt des Rohrreaktors beträgt hierbei wiederum 2 Minuten bis 15 Minuten und entspricht praktisch der Verweilzeit im Reaktionskessel.

Geeignete Diphenole sind solche der Formel  $\text{HO}-\text{Z}-\text{OH}$ , in denen Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 45 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische Reste oder cycloaliphatische Reste oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

Beispiele sind:

Dihydroxybiphenyle,  
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane  
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide  
Bis-(hydroxyphenyl)-ether  
sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Diese und weitere geeignete andere Diphenole sind z. B. in den US-PS 30 28 365, 49 82 014, 29 99 835, 31 48 172, 32 75 601, 29 91 273, 32 71 367, 30 62 781, 29 70 131 und 29 99 846, in den DOS 15 70 703, 20 63 050, 20 63 052, 22 11 956, der französischen Patentschrift 15 61 518 und in der DE-OS 38 33 953 (LeA 26 397) beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A) und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (HIP-Bisphenol).

Es sei hier betont, daß das erfindungsgemäße Verfah-

ren praktisch für alle bekannten Diphenole eingesetzt werden kann.

Geeignete Kettenabbrecher und Verzweiger sind literaturbekannt. Einige sind beispielsweise in der DE-OS 38 33 953 beschrieben. Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, Cumylphenol, Isooctylphenol, paratert.-Butylphenol. Bevorzugte Verzweiger sind Trisphenole und Tetraphenole sowie 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Als Alkalilauge werden Natronlauge oder Kalilauge eingesetzt, gegebenenfalls können auch Erdalkalilaugen eingesetzt werden. Bevorzugt wird Natronlauge.

Als Katalysatoren kommen im Prinzip alle für die Herstellung von Polycarbonaten nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren bekannten Katalysatoren in Frage. Bevorzugt werden N-Ethyl-piperidin und Triethylamin.

Die organische Phase enthält Lösungsmittel bzw. ein Lösungsmittelgemisch, welches Polycarbonat löst. Geeignete Lösungsmittel sind alle bekannten Lösungsmittel, die Polycarbonat bei Temperaturen um 20°C zu mindestens 5 Gew.-% zu lösen in der Lage sind sowie deren Gemische.

Bevorzugt sind Methylenchlorid, Toluol, Monochlorbenzol, besonders bevorzugt sind Methylenchlorid und Gemische aus Methylenchlorid zu Monochlorbenzol von 20 : 80 Gew.-Teilen bis 75 : 25 Gew.-Teilen.

Der Reaktionskessel kann gegebenenfalls geeignete Mischaggregate zur Stabilisierung der Reaktionslösung/Emulsion enthalten.

Über die gesamte Reaktion wird ein pH-Wert zwischen 10 und 14 eingestellt, bevorzugt zwischen 10,5 und 13,5. Dies geschieht dadurch, daß einmal zu Beginn die zum Lösen der Diphenole notwendige Menge Alkalilauge eingesetzt wird und darüber hinaus vor dem Wärmetauscher eine erste Nachdosierung der Alkalilauge erfolgt und daran anschließend entweder zusammen mit dem Kettenabbrecher oder mit dem Katalysator eine zweite Nachdosierung der Alkalilauge erfolgt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polycarbonate mit einer gut reproduzierbaren relativen Viskosität und einer bei kontinuierlicher Verfahrensweise besonders konstanten relativen Viskosität über die Produktionszeit erreicht. Die erreichbaren Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel) liegen zwischen 10 000 und 100 000.

Die Polycarbonate können in bekannter Weise zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden, wobei vor oder während der Verarbeitung die für thermoplastische Polycarbonate üblichen Additive wie Stabilisatoren, Entformungsmittel oder Flammenschutzmittel, Füllstoffe oder Glasfasern zugesetzt werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate können als beliebige Formkörper wie Platten, Folien, Drähte, in bekannter Weise technisch eingesetzt werden, beispielsweise im Automobilsektor oder in der Optik, insbesondere als Compact Disks.

#### Beispiel 1

In einem Reaktor, bestehend aus Wärmetauscher mit Umpumpschleife werden vor der Pumpe über ein T-Stück 87,0 kg/h einer alkalischen Bisphenol-A-Lösung, die 15 Gew.-% Bisphenol A und 2 mol Natriumhydroxid pro mol Bisphenol A enthält, sowie über ein weiteres T-Stück 6,9 kg/h Phosgen gelöst in 75,0 kg/h Lösemittel, bestehend aus 50 Gew.-Teilen Methylenchlorid

und 50 Gew.-Teilen Chlorbenzol eindosiert. Über die Pumpe gelangt das Reaktionsgemisch unter Zupumpen von 1,50 kg/h 50%iger Natronlauge über den Wärmeaustauscher wieder zur Pumpe, wobei die zuvor genannten Stoffströme zufließen. Die mittlere Verweilzeit in dem Reaktor, bestehend aus Wärmeaustauscher mit Umpumpschleife beträgt 7,0 Minuten. Die Temperatur beträgt 35°C. Der pH-Wert ist 11,2.

Eine Teilmenge der Reaktionsemulsion, die dem zufließenden Volumenstrom der Rohstoffe entspricht, wird vor den Dosierstellen von Bisphenol A und Phosgen über ein T-Stück abgezweigt und über einen Reaktionskessel geführt. Die mittlere Verweilzeit beträgt 3,2 Minuten.

Der Emulsion wird danach 3,4 kg/h 50%ige Natronlauge sowie 9,7 kg/h p-Isooctylphenol-Lösung, die 5,0% p-Isooctylphenol in Lösemittel, bestehend aus 50 Gew.-Teilen Methylenchlorid und 50 Gew.-Teilen Chlorbenzol, gelöst enthält, zugeführt.

Die Verweilzeit der Reaktionsemulsion im Rohrreaktor beträgt 6,2 Minuten. Ohne Kühlung steigt die Temperatur auf 38°C an.

Danach werden 1,3 kg/h 5 %ige N-Ethylpiperidin-Lösung in Lösemittel, bestehend aus 50 Gew.-Teilen Methylenchlorid und 50 Gew.-Teilen Chlorbenzol, zugesetzt und die Reaktionsemulsion wird durch einen weiteren Rohrreaktor gepumpt. Die mittlere Verweilzeit in diesem Rohrreaktor beträgt 12,1 Minuten. Es wird ein pH-Wert von 13,4 gemessen.

Danach wird die Emulsion in einem Wärmeaustauscher von 42°C auf 30°C abgekühlt und die Phasen werden in einem Trenngefäß getrennt. Die Rohpolycarbonatlösung wird nach bekannten Verfahren elektrolytfrei gewaschen, in Eindampfanlagen vom Lösemittel befreit und das Polycarbonat über einen Extruder isoliert.

Der gesamte Prozeß wird kontinuierlich durchgeführt. Von den erhaltenen Polycarbonaten werden stündlich die rel. Viskositäten bestimmt. Die Ergebnisse zur rel. Viskosität über eine Laufzeit von 24 Stunden (Ausschnitt einer längeren Laufzeit) sind:

Mittelwert:	1,254	
höchster Wert:	1,256	
niedrigster Wert:	1,250	
Standardabweichung:	0,0016	45

#### Patentanspruch

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polycarbonaten nach der Methode des Zweiphasengrenzflächen-Verfahrens aus Diphenolen, Phosgen, Kettenabbrechern, Katalysator und gegebenenfalls Verzweigern in einem Gemisch aus wäßrig-alkalischer Phase und organischer Lösemittelphase mit den Verfahrensabschnitten:

1. Kontinuierliches Zusammenführen der organischen Phase und der wässrigen Phase in einem Apparatesystem Wärmeaustauscher mit Umpumpschleife, gegebenenfalls unter Verwendung eines Mischorgans, wobei die organische Phase ein für das Polycarbonat geeignetes Lösungsmittel ist und bereits das Phosgen enthält und die wässrige Phase aus Wasser und einem Gemisch von Alkalilauge und phenolischen Komponenten besteht, wobei
2. sich in dem Apparatesystem Wärmeaustauscher mit Umpumpschleife eine Wasser-in-Öl-Emul-

sion bildet, in der Umpumpschleife durch den Wärmeaustauscher eine Temperatur von weniger als 60°C eingestellt ist, das Apparatesystem Wärmeaustauscher mit Umpumpschleife eine mittlere Verweilzeit von mindestens 2 Minuten anbietet, und die Emulsion über einen Reaktionskessel kontinuierlich abgenommen wird, und

3. diese Emulsion dann durch Rohrreaktoren geführt wird, die mit Misch- und Verweilzonen ausgestattet sind und insgesamt eine Verweilzeit zwischen 2 Minuten und 30 Minuten anbieten, wobei die Emulsion in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umschlägt,

**dadurch gekennzeichnet, daß**

1. vor dem Wärmeaustauscher Alkali nachdosiert wird,
2. im Reaktionskessel eine Verweilzeit von mindestens 2 Minuten, vorzugsweise von 2 Minuten bis 15 Minuten eingehalten wird,
3. erst danach Kettenabbrecher und gegebenenfalls weitere Alkalilauge zugegeben wird und
4. nach weiteren 2 Minuten bis 15 Minuten Katalysator und gegebenenfalls weitere Alkalilauge zugegeben wird.